

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 429 225

A1

DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 79 15664

(54)

Dispersions aqueuses de polymères de composés éthyléniques hydrosolubles et leur  
préparation.

(51)

Classification internationale. (Int. Cl 3) C 08 F 2/20, 20/00.

(22)

Date de dépôt ..... 19 juin 1979, à 14 h 34 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée au Japon le 19 juin 1978, n. 73.232/1978  
au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

B.O.P.I. — «Listes» n. 3 du 18-1-1980.

(71)

Déposant : Société dite : SHOWA DENKO K.K. Société par actions, résidant au Japon.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Casanova et Akerman.

La présente invention concerne des dispersions aqueuses de compositions de matières polymères hydrosolubles ayant une bonne stabilité et une bonne fluidité, et la préparation de ces dispersions.

5 On entend par bonne stabilité le fait que la dispersion aqueuse ne se sépare pas en couches au cours d'un long stockage, et par bonne fluidité, le fait que, compte-tenu de sa teneur en polymère, la dispersion est moins visqueuse que des solutions aqueuses de polymères hydrosolubles.

10 Brièvement, on peut préparer ces dispersions aqueuses de compositions de matières polymères hydrosolubles en polymérisant (a) une quantité spécifiée d'un monomère à insaturation éthylénique pouvant former un polymère hydrosoluble dans (b) une quantité spécifiée d'une solution aqueuse d'un polymère hydrosoluble, en réglant le rapport pondéral de (a) à  
15 (b) à une valeur spécifiée. Le produit ainsi obtenu est une dispersion aqueuse dans laquelle de fines particules d'un polymère hydrosoluble à haut poids moléculaire formé à partir du monomère (a), et du polymère hydrosoluble (b), sont uniformément  
20 dispersées dans un milieu aqueux. Cette dispersion aqueuse donne facilement une solution homogène par dilution à l'eau.

Les dispersions aqueuses selon cette invention, si nécessaire après avoir été transformées en solutions par dilution à l'eau, peuvent avantageusement servir dans un cer-  
25 tain nombre de domaines technologiques comme agents de floculation, épaississants, agents de conditionnement des sols, adhésifs, additifs pour aliments, agents dispersants, détergents, additifs pour médicaments ou produits cosmétiques etc..

Des polymères hydrosolubles de monomères à  
30 insaturation éthylénique pouvant former de tels polymères ont été mis sur le marché pour les divers domaines d'utilisation que l'on vient d'indiquer et à titre d'exemples caractéristiques, on emploie le polyacrylamide, le polyacrylate de sodium et le méthacrylate quaternaire de polydiméthylaminoéthyle hydrosolubles respectivement comme agents de floculation ou de précipitation dans l'industrie du papier, dans le traitement de  
35 la bauxite pour la production d'alumine et dans le traitement des eaux usées, le polyacrylate de sodium étant utilisé aussi

comme agent d'agglutination et de coagulation dans le traitement de produits alimentaires comme les saucisses, ou comme épaississant de latex ou autres produits semblables.

Dans la plupart des cas ces polymères hydrosolubles connus se trouvent dans le commerce à l'état pulvérulent, l'utilisateur dissolvant la poudre dans l'eau pour l'utiliser. Le polymère en poudre gonfle dans l'eau et les particules flocculent ou forment une sorte de gelée, mais il est extrêmement difficile de dissoudre un tel polymère dans l'eau et pratiquement impossible de former une solution aqueuse concentrée homogène, et l'utilisateur éprouve souvent des difficultés à disperser la poudre et à former une solution de polymère homogène avec les matières pulvérulentes que l'on trouve sur le marché. Malgré un tel inconvénient, les polymères hydrosolubles sont actuellement fournis à l'état pulvérulent, principalement du fait que les méthodes de polymérisation habituelles ne peuvent donner des solutions aqueuses à forte concentration ou des dispersions aqueuses de polymères hydrosolubles à haute masse moléculaire. Outre leur emploi incommode, la production de polymère en poudre est coûteuse car pour récupérer une matière polymère à l'état pulvérulent à partir d'une solution aqueuse obtenue par une méthode de polymérisation ordinaire, le coût et l'énergie pour l'évaporation d'une grande quantité d'eau et pour le séchage de la poudre sont élevés. Des méthodes de polymérisation usuelles pour la fabrication de polymères hydrosolubles à partir de monomères à insaturation éthylénique sont décrites assez longuement ci-après.

La méthode la plus générale est une polymérisation en solution dans de l'eau comme solvant, méthode qui a l'avantage que la polymérisation peut être facilement exécutée sur une solution aqueuse du monomère en présence d'un inducteur de polymérisation, et elle permet d'obtenir facilement un polymère à haute masse moléculaire, mais elle a cependant les défauts suivants.

(1) Il est très difficile de dissiper la chaleur de réaction.

(2) Comme il y a une limite (5 à 30%) à la concentration du monomère dans la solution aqueuse au cours de la polymérisation, il est difficile d'accroître la productivité.

(3) A mesure que la réaction se fait le mélange devient beaucoup plus visqueux et il est difficile de l'agiter, ce qui donne comme produit une sorte de gelée très incommode à manipuler, et pour la réduire en poudre, des opérations compliquées telles que récupération, séchage et pulvérisation sont nécessaires.

En vue de remédier à ces inconvénients, il a été proposé une polymérisation avec précipitation dans laquelle la polymérisation est effectuée dans un solvant organique pouvant dissoudre le monomère mais non le polymère le polymère formé se séparant ainsi à l'état de précipité, ainsi qu'une polymérisation en suspension eau -dans-huile dans laquelle on disperse un mélange d'un monomère et d'eau, avec l'aide d'un agent surfactif, dans un solvant organique dans lequel aussi bien le monomère que le polymère sont peu solubles, puis on polymérise. Mais ces méthodes ont divers défauts. Par exemple, comme on opère dans un solvant organique, il est difficile d'obtenir un polymère à haute masse moléculaire, et en outre un appareil de grande dimension est nécessaire pour récupérer le solvant. Le polymère formé ne se dissout pas facilement d'une manière homogène dans l'eau et une masse gélifiée a tendance à se former, et une fois formée, l'eau pénètre difficilement dans cette masse et la dissolution du polymère est extrêmement longue.

En plus de ces méthodes il a été aussi proposé une méthode consistant à polymériser un monomère éthylénique hydrosoluble dans un milieu de dispersion liquide organique hydrophobe contenant un émulsionnant pour former une émulsion du type eau-dans-l'huile, puis à transformer cette émulsion avec de l'eau en une émulsion huile-dans-l'eau sans séparer le polymère formé, l'émulsion finale huile-dans-l'eau étant employée telle quelle. Mais comme on utilise dans cette méthode une grande quantité d'un solvant organique insoluble dans l'eau, il se pose le problème de la pollution par ce solvant, et de plus il faut un agent surfactif pour transformer l'émulsion eau-dans-l'huile en une émulsion huile-dans-l'eau. De surcroît, la stabilité de la dispersion n'est pas satisfaisante et elle

peut coaguler au cours du stockage ou du transport.

Or dans les recherches qui ont conduit à la présente invention, la Demanderesse a trouvé un procédé de fabrication de dispersions aqueuses de polymères hydrosolubles n'ayant pas les inconvénients des diverses méthodes connues que l'on vient de décrire. Dans ce procédé, la polymérisation se fait facilement sans entraîner une élévation de la viscosité pouvant rendre difficile l'agitation du mélange, et l'on peut obtenir ainsi une dispersion aqueuse stable et très fluide à une concentration élevée du polymère inconnue jusqu'ici. La masse moléculaire du polymère ainsi formé est équivalente à celles des polymères à haute masse moléculaire qui sont obtenus par les méthodes habituelles de polymérisation en solution aqueuse, et la dispersion aqueuse formée par le présent procédé peut être facilement transformée par dilution à l'eau en une solution aqueuse homogène du polymère sans que l'on se heurte aux difficultés qui sont liées aux matières polymères pulvérulentes. Les solutions aqueuses ainsi obtenues peuvent être avantageusement employées pour des floculations et autres usages qui ont été indiqués plus haut.

La présente invention sera maintenant décrite plus en détail ci-après.

Cette invention a donc pour objet un procédé de préparation d'une dispersion aqueuse d'une composition de matière polymère hydrosoluble ayant une bonne stabilité et une bonne fluidité, procédé selon lequel on polymérise (a) un ou plusieurs monomères à insaturation éthylénique pouvant former un polymère hydrosoluble dans une solution aqueuse de (b) un ou plusieurs polymères hydrosolubles différents du polymère du monomère (a), la solution aqueuse contenant 3 à 150 parties en poids du polymère hydrosoluble (b) pour 100 parties en poids d'eau, la proportion du monomère (a) étant de 10 à 150 parties en poids pour 100 parties d'eau et le rapport pondéral a:b étant compris entre 1:5 et 5:1.

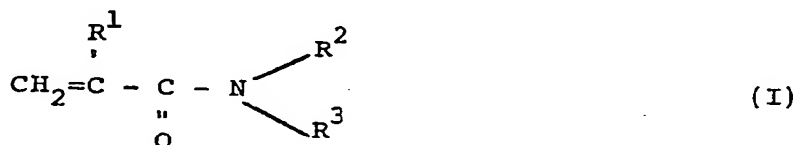
La caractéristique de ce procédé est que l'on polymérise une proportion relativement importante du monomère éthylénique (a) dans une solution contenant une quantité relativement importante du polymère hydrosoluble (b). Il ne se produit

pas dans ce procédé, au cours de la polymérisation, une élévation de viscosité pouvant rendre difficile l'agitation du mélange, et la dispersion formée reste stable et fluide malgré sa concentration relativement élevée. De plus, la dispersion aqueuse peut être facilement transformée en une solution aqueuse homogène par dilution à l'eau. On pense que ces avantages peuvent découler des faits suivants :

Si suivant le présent procédé, le monomère éthylénique (a) est polymérisé dans la solution aqueuse du polymère hydrosoluble (b), le polymère formé donne un complexe aqueux labile avec le polymère (b), sans être dissous dans l'eau, et il se produit une séparation de phases entre ce complexe et la phase aqueuse, ce qui forme des particules microscopiques. On pense que c'est là la raison pour laquelle on obtient une dispersion aqueuse peu visqueuse. Une autre possibilité est que, comme le polymère formé et le polymère hydrosoluble (b) initialement présent, ne se dissolvent pas mutuellement, le polymère formé et la solution aqueuse du polymère (b) subissent une séparation de phases à mesure que se fait la polymérisation, et ainsi le polymère formé donne des globules microscopiques qui se dispersent dans la solution du polymère (b) en formant une dispersion aqueuse peu visqueuse.

Mais si l'on ajoute suffisamment d'eau à la dispersion aqueuse obtenue, cette addition s'oppose facilement à la séparation des phases et il se forme une solution aqueuse homogène.

Les monomères insaturés (a) formant un polymère hydrosoluble, que l'on peut polymériser par le procédé selon cette invention, sont des produits connus, dont la plupart comportent un groupe acryloyle. D'une manière caractéristique ces monomères peuvent être représentés par les formules I, II et III suivantes.



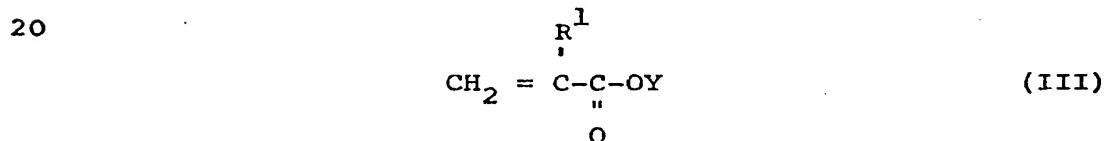
$R^1$  représentant l'hydrogène ou un méthyle, et  $R^2$  et  $R^3$ , indépendamment l'un de l'autre, représentant chacun l'hydrogène, un alkyle en  $C_1-C_5$  ou un hydroxy-alkyle en  $C_1-C_5$ .

Des monomères de formule I sont par exemple  
 5 l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylacrylamide, le N-méthylméthacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, le N,N-diméthylméthacrylamide, le N,N-diéthylacrylamide, le N,N-diéthylméthacrylamide, le N-méthyl-N-éthylacrylamide, le N-méthyl-N-éthylméthacrylamide, le N-hydroxyéthylacrylamide et le N-  
 10 hydroxyéthylméthacrylamide.

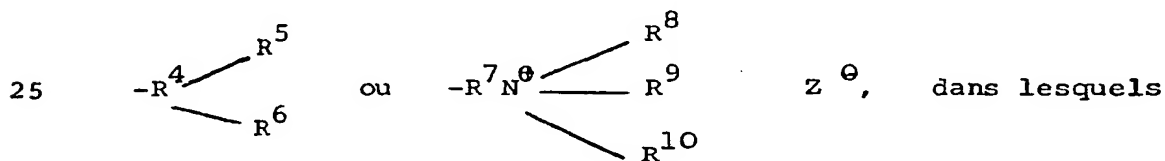


R représentant l'hydrogène, un méthyle ou un halogène et X  
 15 l'hydrogène, un métal alcalin ou le groupe  $-\text{NH}_4$ .

Des monomères de formule II sont par exemple les acides acrylique et méthacrylique, les acrylates et méthacrylates de sodium, potassium et ammonium et les acides  $\alpha$ -chloroacrylique,  $\alpha$ -bromo-acrylique et  $\alpha$ -fluoroacrylique.

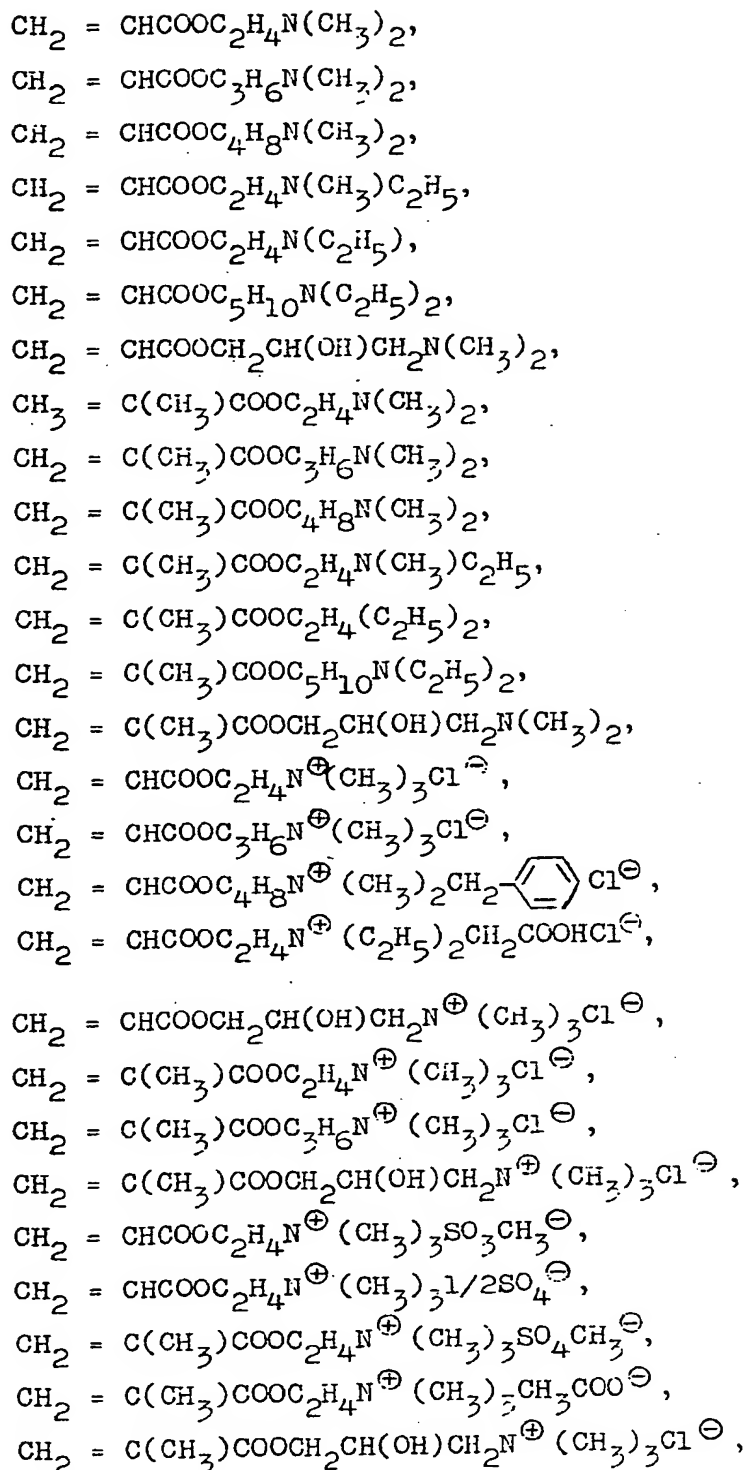


$R^1$  représentant l'hydrogène ou un méthyle et Y un groupe



$R^4$  et  $R^7$  représentent chacun, un alkylène ou un hydroxy-alkylène en  $C_2$  à  $C_5$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^8$  et  $R^9$  représentent chacun un alkyle en  $C_1-C_5$ ,  $R^{10}$  représente un alkyle en  $C_1-C_5$ , un  
 30 benzyle, ou un groupe  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  et Z un anion halogène,  $\text{SO}_3\text{OCH}_3$ ,  $1/2 \text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ , ou  $\text{CH}_3\text{COO}$ .

Des monomères de formule III sont par exemple les suivants :





Mais on peut aussi choisir dans le présent procédé d'autres monomères à insaturation éthylénique pouvant former des polymères hydrosolubles, tels que l'acide styrène-sulfonique, la vinylpyridine et la vinylpyrrolidone, qui  
5 ne sont pas compris par les formules I, II et III.

Les monomères (a) peuvent être employés individuellement ou en mélanges de deux ou plus d'entre eux.

D'autres monomères qui ne forment pas de hauts polymères hydrosolubles peuvent être utilisés comme comonomères  
10 dans des proportions conduisant à la formation de polymères hydrosolubles conjointement avec le monomère (a). Des exemples de tels comonomères sont l'acrylonitrile, l'acide maléique et l'acétate de vinyle.

Les polymères hydrosolubles formés à partir  
15 des monomères I, II et III diffèrent les uns des autres par leurs propriétés, dont dépendent leurs possibilités d'emploi.

Les polymères hydrosolubles (b) sont aussi des produits connus. Des polymères appropriés de ce type sont ceux ayant une masse moléculaire de 300 à 10.000.000 et com-  
20 portant des motifs d'un ou de plusieurs groupes fonctionnels choisis parmi les groupes éther, hydroxyle, carboxyle, sulfone, ester sulfurique, amino, imino, amino-tertiaire, ammonium quaternaire et hydrazino, parmi lesquels on donne une préférence particulière aux groupes éther, hydroxyle, carboxyle. On peut  
25 utiliser comme polymère (b) un seul ou plusieurs de ces polymères en mélange, mais il est souhaitable que la proportion dans le mélange du polymère ayant un groupe éther, hydroxyle ou carboxyle, soit d'au moins 10% en poids par exemple. Par ailleurs le polymère (b) doit être différent du polymère  
30 formé à partir du monomère (a)

Des exemples préférés du polymère (b) sont des polymères ayant un groupe éther, hydroxyle ou carboxyle, comme la gélose, la gomme arabique, le dextranne, l'amidon et dérivés de l'amidon, des dérivés de la cellulose, les poly-  
35 éthylène-glycols et les oxydes de polyéthylènes, les polypropylène-glycols et les copolymères d'éthylène-glycol et de propylène-glycol et l'alcool polyvinylique, ainsi que des polymères contenant d'autres groupes comme la polyvinylpyrrolidone, la polyvinylpyridine et la polyéthylène-imine.

Mais le polyéthylène-glycol, l'oxyde de polyéthylène, l'alcool polyvinylique, les copolymères d'éthylène-glycol et de propylène-glycol ainsi que le propylène-glycol sont particulièrement préférables.

5 Dans le procédé selon cette invention la teneur en polymère (b) de la solution aqueuse du polymère hydrosoluble (b), ainsi que la proportion du monomère (a) à polymériser et le rapport pondéral du monomère (a) au polymère (b), sont des facteurs importants qui sont liés entre eux pour donner la  
10 dispersion aqueuse cherchée de la composition polymère hydrosoluble.

La concentration du polymère (b) dans la solution aqueuse est d'au moins 3 parties en poids, de préférence d'au moins 5 parties et mieux encore d'au moins 10 parties, pour  
15 100 parties en poids d'eau, et elle peut s'élever jusqu'à 150 parties en poids, de préférence jusqu'à 125 parties et mieux encore jusqu'à 100. Si en effet la proportion du polymère (b) est inférieure à 3 parties en poids, il est difficile d'obtenir une dispersion aqueuse peu visqueuse et stable, tandis que  
20 par ailleurs si cette proportion dépasse 150 parties, il devient difficile de dissoudre le polymère (b) dans l'eau, et comme de plus, le polymère (b) a lui-même une forte viscosité dans l'eau, la viscosité de la dispersion aqueuse finale est trop élevée et on n'obtient pas la fluidité et la stabilité  
25 voulues.

La proportion du monomère (a) à polymériser est d'au moins 10 parties en poids pour 100 parties d'eau comme milieu réactionnel, la limite supérieure étant de 150 parties, de préférence de 100 parties. En outre, le rapport  
30 pondérale (a):(b) doit être compris entre 1:5 et 5:1, de préférence entre 1:2,5 et 2,5:1. Si la proportion du monomère (a) est inférieure à 10 parties pour 100 parties d'eau, il est difficile de former un polymère à haute masse moléculaire, tandis que si cette proportion dépasse 150 parties, la viscosité  
35 de la dispersion finale devient trop élevée et l'on ne peut obtenir un produit ayant la stabilité et la fluidité voulues. Si le rapport pondéral (a):(b) n'est pas compris entre les limites spécifiées, il est difficile aussi d'obtenir la dis-

persion aqueuse cherchée. Par exemple, si la proportion du monomère (a) dépasse la limite spécifiée pour le rapport pondéral indiqué, on obtient une dispersion aqueuse comprenant une proportion principale du polymère du monomère (a), et dont la viscosité est dominée par la viscosité de ce polymère, et si c'est au contraire la proportion du polymère (b) qui dépasse la limite spécifiée pour le rapport pondéral indiqué, on obtient une dispersion aqueuse comprenant une proportion principale du polymère (b), et dont la viscosité est dominée par la viscosité de ce polymère (b). Dans les deux cas on ne peut obtenir une dispersion ayant la stabilité et la fluidité voulues.

La réaction de polymérisation se fait par simple chauffage mais il est préférable d'opérer en présence d'un inducteur radicalaire, rayonnement ultraviolet ou autre rayonnement actinique, et il est particulièrement préférable d'ajouter un inducteur radicalaire hydrosoluble tel que le peroxyde d'hydrogène, le persulfate de potassium ou d'ammonium ou un système dit rédox formé d'un tel inducteur radicalaire hydrosoluble et d'un agent réducteur comme une amine ou le sulfite de sodium. La proportion de l'inducteur sera ordinairement de 0,005 à 10% du poids du monomère (a), et il peut être ajouté en totalité au début de la polymérisation, ou bien on peut en ajouter une partie au début et le reste à mesure que la polymérisation se poursuit.

La température de la réaction de polymérisation est en général de 10 à 100°C, de préférence de 40 à 70°C, et la réaction est conduite de manière que la polymérisation du polymère (a) soit pratiquement totale, en entendant par là que le taux de conversion soit d'au moins 90%, ce qui demande ordinairement 3 à 10 heures environ. La polymérisation peut se faire en discontinu ou en continu.

On peut si l'on veut effectuer la polymérisation en présence d'un agent surfactif usuel, des surfactifs non ioniques, anioniques ou cationiques bien connus pouvant être employés, mais les surfactifs non ioniques étant toutefois préférables.

Dans la préparation de la dispersion aqueuse selon cette invention, on peut ajouter des sels minéraux hydrosolubles si cela est nécessaire, dont des exemples sont

les chlorures, nitrates, sulfates et phosphates de métaux et d'ammonium, des exemples caractéristiques étant le chlorure de sodium et de calcium, le nitrate de calcium, de sodium et d'ammonium, le sulfate de potassium, le phosphate de calcium, 5 le nitrate d'aluminium et le sulfate ferrique, tous ces sels pouvant être employés individuellement ou en mélanges. La limite supérieure à la proportion du sel minéral est dictée par le fait que ce sel soit en solution dans l'eau, et il peut être ajouté en une fois au début de la polymérisation, ou bien 10 en plusieurs fois à tout moment voulu, entre le début et la fin de la réaction, ou encore il peut être ajouté après la fin de la réaction de polymérisation.

L'addition de sels minéraux aide dans une certaine mesure à améliorer la stabilité et la fluidité de la 15 dispersion aqueuse formée, probablement du fait que le sel absorbe l'humidité des particules du polymère formé, rendant ainsi ces particules plus compactes et les stabilisant .

Si par ailleurs cela est nécessaire, on peut ajouter aux présentes dispersions aqueuses un solvant organique 20 soluble dans l'eau, mais ne dissolvant pas le polymère formé, des exemples de solvants étant des alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'éthylène-glycol et le glycérol, des cétones comme l'acétone et la méthyléthyl-cétone, des éthers comme le tétrahydrofuranne et le dioxanne, et des 25 amides tels que le diméthylformamide et le diméthylacétamide, tous ces solvants pouvant être employés individuellement ou en mélanges. La proportion du solvant organique peut être quelconque dans la mesure où il peut se dissoudre dans l'eau, mais elle sera de préférence de 1 à 50% du poids de l'eau.

30 La présence du solvant organique au cours de la polymérisation pouvant probablement provoquer un transfert de chaînes dans la réaction et abaisser le degré de polymérisation du polymère formé, il est bon d'ajouter ce solvant seulement après la fin de la polymérisation. L'addition d'un 35 solvant organique contribue dans une certaine mesure à améliorer la stabilité et la fluidité de la dispersion aqueuse formée, le mécanisme de cette amélioration étant probablement le même que dans le cas des sels minéraux.

Si nécessaire, les présentes dispersions aqueuses peuvent aussi contenir d'autres additifs tels qu'agents de coloration, pigments, colorants et parfums.

Les exemples qui suivent sont donnés pour  
5 illustrer plus en détail la présente invention.

EXEMPLE 1 :

Dans un ballon de 500 ml équipé d'un agitateur, d'un condenseur à reflux et d'un tube d'introduction d'azote, on met 100 g d'eau et 20 g d'un polyéthylène-glycol de masse  
10 moléculaire 20 000, on mélange pour former une solution et on ajoute 30 g d'acrylamide, puis tout en purgeant l'intérieur du ballon par un courant d'azote, on ajoute comme inducteurs de polymérisation 1,2 ml d'une solution aqueuse à 0,84% de persulfate d'ammonium et 3 ml d'une solution aqueuse à 2% de  
15 triéthanolamine, et on exécute la polymérisation à 45°C tout en agitant. A mesure que la réaction se fait il se forme de fines particules et l'agitation peut être facilement poursuivie. La réaction est terminée en 5 heures et l'acrylamide restant dans la dispersion aqueuse formée est dosé par chromatographie  
20 en phase liquide, ce qui donne 0,024% d'acrylamide résiduel par rapport à la quantité introduite, le taux de conversion étant ainsi supérieur à 99%. La viscosité de la dispersion aqueuse ainsi obtenue, déterminée au moyen d'un viscosimètre rotatif, est de 820 poises à 30°C.

25 Cette dispersion aqueuse reste stable au bout d'un mois, et en la mélangeant avec de l'eau pure à une concentration de 1% en polyacrylamide, et en agitant le mélange, on obtient en une heure une solution homogène dont la viscosité est de 12 poises au viscosimètre rotatif.

30 Une solution aqueuse à 1% d'un polyacrylamide en poudre du commerce à haute masse moléculaire (ayant une viscosité intrinsèque de 17, mesurée dans une solution aqueuse normale de chlorure de sodium, ce qui correspond à une masse moléculaire d'environ 500 millions) a une viscosité de 14  
35 poises au viscosimètre rotatif, ce qui montre que le polyacrylamide qui a été formé dans cet exemple a tout à fait la même masse moléculaire élevée.

Dans un essai au kaolin, qui constitue une mesure du pouvoir précipitant d'un agent de floculation, la dispersion aqueuse obtenue dans cet exemple, à la concentration de 1% de polyacrylamide, donne un meilleur résultat que la solution du commerce également à 1% de polyacrylamide.

On effectue l'essai de floculation de kaolin en mettant dans une éprouvette graduée de 100 ml une suspension aqueuse à 3% en poids de kaolin en poudre fine, on ajoute une quantité donnée de l'agent floculant, on agite le mélange en renversant l'éprouvette plusieurs fois puis on laisse reposer et on mesure la vitesse de sédimentation :

T A B L E A U I

	Proportion (ppm)	Vitesse de sédi- mentation (cm/sec)
15	Produit selon l'invention	10 1,6
	Produit du commerce	10 1,4

## Exemple Comparatif 1 :

La polymérisation est effectuée dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1 mais sans ajouter le polyéthylène-glycol. Dans les deux ou trois minutes qui suivent l'addition des inducteurs, la viscosité du mélange s'élève et son agitation devient impossible.

## EXEMPLE 2 :

On mélange pour former une solution 100 g d'eau avec 20 g d'un polyéthylène-glycol de masse moléculaire 20.000 et 5 g d'amidon soluble, puis on ajoute 8 g d'acrylamide et 2 g d'acide acrylique, et 1,12 g d'hydroxyde de sodium pour neutraliser le mélange. En polymérisant comme dans l'exemple 1, à mesure que se fait la polymérisation le

mélange devient trouble et prend un aspect laiteux, mais il peut être suffisamment bien agité, quoiqu'on observe une certaine élévation de la viscosité. La dispersion aqueuse ainsi obtenue a une viscosité de 440 poises.

- 5                    En la mélangeant avec 10 fois son volume d'eau pure et en agitant, on obtient en une heure environ une solution aqueuse homogène ayant une viscosité de 14 poises.

EXEMPLE 3 :

- 10                    On mélange pour former une solution 100 g d'eau avec 5 g d'alcool polyvinylique et 20 g de polyvinyl pyrrolidone, puis on ajoute 25 g de diméthylacrylamide et en procédant à la polymérisation dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1 on obtient une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 630 poises.

- 15                    En mélangeant cette dispersion avec 5 fois son volume d'eau et en agitant, on obtient en une heure environ une solution homogène dont la viscosité est de 12 poises.

Exemple comparatif 2 :

- 20                    On effectue la polymérisation comme dans l'exemple 1 sauf que la quantité de polyéthylène-glycol ajouté est de 2 g. Dans les deux ou trois minutes qui suivent le début de la polymérisation la viscosité du mélange s'élève brusquement, et au bout de 5 mn le mélange a formé une sorte de gelée qui ne peut plus être agitée.

25                    EXEMPLE 4 :

- On mélange pour former une solution 100 g d'eau avec 40 g de polyéthylène-glycol de masse moléculaire 20.000 et 10 g d'acrylamide, on ajoute 4 g d'un surfactif non ionique (EMULGEN PP 150, produit de Kao Atlas Co., Ltd) et en exécutant la polymérisation comme dans l'exemple 1 on obtient une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 480 poises.

- Cette dispersion reste stable et même au bout de 2 mois l'eau ne se sépare en une couche supérieure. En la diluant avec 30 fois son volume d'eau pure et en agitant on obtient en 40 mn environ une solution homogène dont la viscosité est de 16 poises.
- 35

## EXEMPLE 5 :

On mélange pour former une solution 100 g d'eau avec 15 g d'un polyéthylène-glycol de masse moléculaire 6.000, 5 g d'un polypropylène-glycol de masse moléculaire 1.000 et 5 g de polyéthylène-imine, on ajoute à la solution 20 g d'acrylamide et 20 g de méthacrylate d'amino-éthyle puis encore 3 g d'un surfactif cationique (Amiet 208, produit de Kao-Atlas Co., Ltd), et on ajoute comme inducteur de polymérisation 1 ml d'une solution aqueuse à 0,75% de peroxyde d'hydrogène et 3 ml d'une solution aqueuse à 2% de bisulfite de sodium. La polymérisation est effectuée comme dans l'exemple 1 et on obtient une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 580 poises.

Cette dispersion reste stable pendant plus de 2 mois , et en la diluant avec 25 fois son volume d'eau pure, on obtient en 40 mn environ une solution homogène dont la viscosité est de 11 poises.

## EXEMPLES 6 à 8 :

On mélange pour former une solution 100 g d'eau avec 15 g d'un polyéthylène-glycol de masse moléculaire 20.000 et 10 g de polyvinyl-pyrrolidone, on dissout ensuite dans la solution 30 g d'acrylamide et on ajoute du chlorure de sodium dans les proportions qui sont indiquées au tableau II ci-après. En exécutant la polymérisation comme à l'exemple 1 on obtient les résultats qui sont indiqués au tableau II.

25

T A B L E A U II

Exemple	6	7	8
Quantité de chlorure de sodium (g)	0	5	10
Viscosité de la dispersion aqueuse (poises)	450	430	430
Viscosité de la dispersion après dilution à la concentration de 1% (poises)	16	17	17
Temps de formation d'une solution aqueuse par dilution à l'eau (mn)	60	30	10



## EXEMPLES 9 à 11 :

On mélange pour former une solution 100 g d'eau avec 10 g d'alcool polyvinylique, 1 g de polyacrylate de sodium, 10 g d'acrylamide et 10 g de méthacrylate d'amino-éthyle, on exécute la polymérisation dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1 et à la dispersion formée on ajoute du méthanol dans les quantités qui sont indiquées au tableau III, qui donne aussi les résultats obtenus.

T A B L E A U III

Exemple	9	10	11
Quantité de méthanol (g)	0	10	30
Viscosité de la dispersion (poises)	470	250	100
Viscosité de la solution aqueuse obtenue par dilution à l'eau à la concentration à 1% (poises)	12	13	13

## EXEMPLE 12 :

On forme une solution en mélangeant 100 g d'eau avec 50 g d'un polyéthylène-glycol de masse moléculaire 4.000, 50 g de polyvinyl pyrrolidone et 100 g de N-méthyl-acrylamide, et en polymérisant comme dans l'exemple 1 on obtient une dispersion aqueuse ayant une viscosité 860 poises.

En diluant cette dispersion avec 35 fois son volume d'eau pure on obtient en 60 mn environ, une solution homogène dont la viscosité est de 10 poises.

**EXEMPLE 13 :**

On forme une solution en mélangeant 100 g d'eau avec 80 g d'un polyéthylène-glycol de masse moléculaire 7.500 et 70 g de N-hydroxyéthyl acrylamide, et en polymérisant comme dans l'exemple 1 on obtient une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 750 poises.

En diluant cette dispersion avec 30 fois son volume d'eau pure et en agitant on obtient en 60 minutes environ une solution homogène dont la viscosité est de 15 poises.

**10 EXEMPLE 14 :**

En mélangeant 100 g d'eau avec 20 g d'un polyéthylène-glycol de masse moléculaire 20.000 on forme une solution à laquelle on ajoute 30 g d'acide acrylique et 16,65 g d'hydroxyde de sodium, et on ajoute encore une solution aqueuse à 10% d'hydroxyde de sodium pour ajuster le pH à 12. La polymérisation se fait par ailleurs comme dans l'exemple 1 et à mesure qu'elle progresse le mélange forme une suspension trouble laiteuse ayant une certaine viscosité, mais qui peut être encore facilement agitée jusqu'à la fin de la polymérisation. On dose alors par chromatographie en phase liquide l'acide acrylique restant, dont on trouve une proportion résiduelle de 0,022%, le taux de conversion étant ainsi supérieur à 99%. La dispersion aqueuse ainsi obtenue a une viscosité de 780 poises au viscosimètre rotatif et elle reste stable même après une période de 1 mois.

En diluant cette dispersion avec de l'eau pure à une teneur en polyacrylate de sodium de 0,5% on obtient en une heure une solution homogène dont la viscosité est de 5 poises.

30 Une solution aqueuse à 0,5% d'un polyacrylate de sodium en poudre du commerce à haute masse moléculaire a une viscosité de 5,5 poises au viscosimètre rotatif, ce qui montre que le polyacrylate de sodium formé dans cet exemple a une masse moléculaire à peu près aussi élevée.

**35 Exemple comparatif 3 :**

La polymérisation est effectuée dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 14, mais sans le polyéthylène-glycol.

Dans les deux ou trois minutes environ qui suivent l'addition des inducteurs de polymérisation, la viscosité du mélange s'élève et son agitation devient impossible.

EXEMPLE 15 :

5 En mélangeant 100 g d'eau avec 20 g d'un poly-éthylène-glycol de masse moléculaire 20.000 et 5 g d'amidon soluble on forme une solution à laquelle on ajoute 8 g d'acide acrylique, 2 g d'acrylamide et 4,44 g d'hydroxyde de sodium, et on ajoute encore une solution aqueuse à 10% d'hydroxyde de sodium pour ajuster le pH du mélange à 12.

En polymérisant comme dans l'exemple 1 on obtient une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 450 poises.

En diluant cette dispersion avec 20 fois son volume d'eau pure et en agitant on obtient en une heure environ 15 une solution homogène dont la viscosité est de 5 poises.

EXEMPLE 16 :

On effectue la polymérisation comme dans l'exemple 1, mais en remplaçant les 25 g de diméthylacrylamide par 25 g d'acide méthacrylique, et en ajoutant pour la neutralisation 6,98 g d'hydroxyde de sodium, ce qui donne une dispersion 20 aqueuse ayant une viscosité de 420 poises.

Cette dispersion reste stable même après une durée de 1 mois, et en la diluant avec de l'eau à une teneur en polyméthacrylate de sodium de 1%, il se forme en une heure 25 environ une solution homogène dont la viscosité est de 6 poises.

Exemple comparatif 4 :

La polymérisation est effectuée dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 14, sauf que la quantité du poly-éthylène-glycol est de 2 g. Deux ou trois minutes après le 30 début de la polymérisation la viscosité du mélange s'élève brusquement et il se forme en 5 minutes une sorte de gelée qui ne peut plus être agitée.

EXEMPLE 17 :

On effectue la polymérisation comme dans l'exemple 4 sauf que la quantité du polyéthylène-glycol est de 30 g 35 et que l'on utilise 60 g d'acide acrylique à la place

de 10 g d'acrylamide, ce qui donne une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 400 poises.

- 5 Cette dispersion reste stable et elle ne floccule pas même au bout de 2 mois. En la diluant avec 60 fois son volume d'eau pure et en agitant on obtient en 45 minutes environ une solution homogène dont la viscosité est de 6 poises.

EXEMPLE 18 :

- 10 En mélangeant 100 g d'eau avec 15 g d'un polyéthylène-glycol de masse moléculaire 6.000, 5 g d'un polypropylène-glycol de masse moléculaire 1.000 et 5 g de polyéthylène-imine on forme une solution à laquelle on ajoute 20 g d'acide acrylique et 20 g d'acide méthacrylique, puis on ajoute de l'hydroxyde de sodium pour neutraliser les acides, et on ajoute encore 2 g d'un surfactif non ionique (EMULGEN
- 15 PP 230, produit de Kao-Atlas Co., Ltd) et 1 g d'un autre surfactif non ionique (EMULGEN 903, produit de Kao-Atlas Co., Ltd), et comme inducteur de polymérisation 3 ml d'une solution aqueuse à 2% de bisulfite de sodium.

- 20 En polymérisant comme dans l'exemple 1 on obtient une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 470 poises.

Cette dispersion reste stable même au bout de 2 mois, et en la diluant avec 50 fois son volume d'eau pure et en l'agitant il se forme en 45 minutes environ une solution homogène dont la viscosité est de 5,5 poises.

- 25 EXEMPLES 19 à 21 :

- 30 En mélangeant 100 g d'eau avec 15 g d'un polyéthylène-glycol de masse moléculaire 20.000 et 10 g d'alcool polyvinylique on forme une solution dans laquelle on dissout 30 g d'acide acrylique, puis on ajoute du chlorure de sodium dans les proportions qui sont indiquées au tableau IV et on polymérise dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1, les résultats obtenus étant groupés dans le tableau IV.

Tableau IV page suivante

T A B L E A U IV

Exemple	19	20	21
Quantité de chlorure de sodium (g)	0	10	15
5 Viscosité de la dispersion aqueuse (poises)	570	320	200
10 Viscosité de la solution aqueuse obtenue par dilution à l'eau de la dispersion à la concentration de 1% (poises)	5,5	5,4	5,5
Temps de la formation de la solution aqueuse (minutes)	45	15	7

## EXEMPLES 22 à 24 :

- 15 En mélangeant 100 g d'eau avec 5 g d'alcool polyvinylique et 10 g de polyvinylpyrrolidone on forme une solution à laquelle on ajoute 10 g d'acide acrylique et 10 g d'acide méthacrylique, puis on polymérise sans neutraliser et quand la polymérisation est terminée on ajoute du méthanol dans les quantités indiquées au tableau V, lequel donne aussi
- 20 les résultats obtenus.

T A B L E A U V

Exemple	22	23	24
Quantité de méthanol (g)	0	10	30
25 Viscosité de la dispersion (poises)	550	220	70
Viscosité de la solution obtenue par dilution à la concentration de 1%	5,5	5,6	5,6

## EXEMPLE 25 :

En mélangeant 100 g d'eau avec 50 g d'un poly-éthylène-glycol de masse moléculaire 6.000 et 50 g de poly-vinylpyrrolidone on forme une solution à laquelle on ajoute  
5 100 g d'acide  $\alpha$ -chloroacrylique, et on ajoute encore 6 ml d'une solution aqueuse à 2% d'hydroxyde de potassium.

En polymérisant comme dans l'exemple 1 on obtient une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 890 poises.

En diluant cette dispersion avec de l'eau  
10 pure à une teneur de 0,5% en poly( $\alpha$ -chloroacrylate de potassium) et en agitant on obtient en 60 mn environ une solution homogène dont la viscosité est de 7 poises.

## EXEMPLE 26 :

Dans un ballon de 300 ml équipé d'un agitateur ,  
15 d'un condenseur à reflux et d'un tube d'introduction d'azote on met 100 g d'eau et 20 g d'un polyéthylène-glycol de masse moléculaire 20.000, on mélange pour former une solution puis on ajoute 36 g de méthacrylate de diméthylaminoéthyle, et  
20 tout en purgeant le ballon par un courant d'azote on ajoute encore 5 ml d'une solution aqueuse à 1% de persulfate d'ammonium et 5 ml d'une solution aqueuse à 6% de triéthanolamine. On polymérise à 60°C tout en agitant, sous atmosphère d'azote, et à mesure que se fait la réaction le mélange devient trouble en  
25 prenant un aspect laiteux et sa viscosité s'élève progressivement, mais il peut cependant être suffisamment bien agité. La polymérisation est terminée en 3heures. Le monomère restant est alors dosé par chromatographie en phase liquide, ce qui donne une quantité résiduelle de ce monomère de 0,015%, le taux de conversion étant ainsi supérieur à 99%. La viscosité  
30 de la dispersion aqueuse ainsi obtenue est de 250 poises, déterminée au moyen d'un viscosimètre rotatif à 30°C.

En diluant cette dispersion aqueuse à 30 fois son volume avec de l'eau à une concentration de 1% en poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle) il se forme rapidement une solution  
35 aqueuse homogène dont la viscosité est de 4,5 poises à 30°C au viscosimètre rotatif, et qui est stable même après une durée de 1 mois.

Exemple comparatif 5 :

On polymérise comme dans l'exemple 26 mais sans le polyéthylène-glycol. En 3 à 5 minutes après l'addition des inducteurs de polymérisation la viscosité du mélange réactionnel s'élève brusquement et on observe l'effet Weissenberg. Le mélange ne peut donc plus être agité.

EXEMPLE 27 :

En mélangeant 100 g d'eau avec 20 g d'un polyéthylène-glycol de masse moléculaire 20.000 et 5 g d'amidon soluble on forme une solution à laquelle on ajoute 6 g de méthacrylate de diméthylaminoéthyle et 4 g d'acrylamide. En polymérisant dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 26 le mélange devient trouble et prend un aspect laiteux à mesure que se fait la réaction, et bien que l'on observe une certaine élévation de viscosité, il peut toujours être bien agité. La dispersion aqueuse ainsi obtenue a une viscosité de 300 poises.

En diluant cette dispersion à 8 fois son volume avec de l'eau on obtient une solution aqueuse homogène dont la viscosité est de 7,5 poises.

Exemple comparatif 6 :

On polymérise dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 26 sauf que la quantité du polyéthylène-glycol est de 2 g. En 3 à 5 minutes après l'addition des inducteurs la viscosité du mélange s'élève brusquement et il se forme en 10 minutes une sorte de gelée qui ne peut plus être agitée.

EXEMPLE 28 :

En mélangeant 100 g d'eau avec 5 g d'alcool polyvinylique et 20 g de polyvinylpyrrolidone on forme une solution à laquelle on ajoute 18,8 g d'acrylate de diéthylaminoéthyle, et en polymérisant comme dans l'exemple 26 on obtient une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 340 poises.

En diluant cette dispersion avec de l'eau à 15 fois son volume on obtient une solution aqueuse dont la viscosité est de 3,0 poises.

## EXEMPLE 29 :

On mélange 100 g d'eau avec 16 g d'un polyéthylène-glycol de masse moléculaire 11.000 et 1 g d'oxyde de polyéthylène ayant une masse moléculaire de 100.000, puis on  
5 ajoute 33 g de chlorure de  $\beta$ -méthacroyloxyéthyl triméthyl ammonium et en polymérisant comme dans l'exemple 26 on obtient une dispersion aqueuse dont la viscosité est de 450 poises.

En diluant cette dispersion à 22 fois son volume avec de l'eau on obtient une solution aqueuse ayant une  
10 viscosité de 2,7 poises.

## EXEMPLE 30 :

En mélangeant 100 g d'eau avec 12,5 g d'un polyéthylène-glycol de masse moléculaire 20.000 et 1 g d'oxyde de polyéthylène ayant une masse moléculaire de 1.000.000 à  
15 1.700.000 on forme une solution à laquelle on ajoute 20 g de chlorure de  $\beta$ -méthacroyloxyéthyl triméthyl ammonium et 17,5 g d'acrylamide, et tout en purgeant l'intérieur du ballon de réaction en faisant passer un courant d'azote on ajoute 1 ml d'une solution aqueuse à 0,75% de peroxyde d'hydrogène et  
20 3 ml d'une solution aqueuse à 2% de bisulfite de sodium, puis on polymérise pendant 4 heures à 45°C tout en agitant. Après le début de la polymérisation le mélange devient aussitôt trouble en prenant un aspect laiteux et sa viscosité augmente progressivement mais il peut cependant être encore bien agité.  
25 La dispersion aqueuse ainsi obtenue a une viscosité de 530 poises.

En diluant cette dispersion avec de l'eau à 25 fois son volume on obtient une solution aqueuse dont la viscosité est de 8 poises.

## 30 EXEMPLE 31 :

En mélangeant 100 g d'eau avec 15 g d'un polyéthylène-glycol de masse moléculaire 6.000 et 2 g d'oxyde de polyéthylène ayant une masse moléculaire de 500.000 on forme une solution à laquelle on ajoute 3 g d'un agent surfactif  
35 (EMULGEN PP 290) puis on ajoute 20 g de méthacrylate de diméthylaminoéthyle et 10 g de méthacrylamide, et en polymérisant comme à l'exemple 26 on obtient une dispersion aqueuse ayant



une viscosité de 450 poises.

En diluant cette dispersion avec de l'eau à 22 fois son volume on obtient une solution aqueuse dont la viscosité est de 8,5 poises.

5    EXEMPLE 32 :

En mélangeant 100 g d'eau avec 20 g d'alcool polyvinylique on forme une solution à laquelle on ajoute 30 g d'acrylamide et 5 g d'acrylonitrile, et en polymérisant par ailleurs comme dans l'exemple 1, on obtient une dispersion  
10    aqueuse ayant une viscosité de 550 poises.

En diluant cette dispersion à l'eau à une teneur en polymère de 1% on obtient une solution aqueuse dont la viscosité est de 17 poises.

EXEMPLE 33 :

15    On opère comme dans l'exemple 32 mais avec 2 g d'acétate de vinyle au lieu de 5 g d'acrylonitrile, ce qui donne une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 500 poises. En diluant cette dispersion à l'eau à une teneur en polymère de 1% on obtient une solution dont la viscosité est de 16 poises.

20    EXEMPLE 34 :

On effectue la polymérisation comme dans l'exemple 1, sauf que l'on mélange 100 g d'eau avec 20 g de polyéthylène-glycol de masse moléculaire 20.000 et à la solution formée on ajoute 25 g d'acrylamide et 5 g de N-vinylpyrrolidone. On  
25    obtient ainsi une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 600 poises.

En diluant cette dispersion à l'eau à une concentration en polymère de 1% on obtient une solution aqueuse dont la viscosité est de 18 poises.

30    EXEMPLE 35 :

On effectue la polymérisation comme dans l'exemple 34 mais avec 5 g de N-vinylpyridine au lieu de 5 g de vinylpyrrolidone, ce qui donne une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 500 poises.

35    En diluant cette dispersion à une concentration en polymère de 1% on obtient une solution aqueuse dont la viscosité est de 15,5 poises.

## EXEMPLE 36 :

On effectue la polymérisation dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1 mais en utilisant 100 g d'eau, 15 g d'un polyéthylène-glycol de masse moléculaire 20.000, 1 g d'oxyde de polyéthylène ayant une masse moléculaire de 100.000 à 150.000 et 30 g d'acrylamide, ce qui donne une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 450 poises.

En diluant cette dispersion à une concentration en polymère de 1% on obtient une solution dont la viscosité est de 18 poises.

## EXEMPLE 37 :

On effectue la polymérisation comme dans l'exemple 1, mais en employant 100 g d'eau, 15 g d'un polyéthylène-glycol de masse moléculaire 10.000, 1 g d'oxyde de polyéthylène ayant une masse moléculaire de 1.000.000 à 1.700.000 et 30 g d'acrylamide, ce qui donne une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 500 poises.

En diluant cette dispersion à une teneur en polymère de 1% on obtient une solution aqueuse dont la viscosité est de 17,5 poises.

## EXEMPLE 38 :

On effectue la polymérisation comme dans l'exemple 14 mais avec 100 g d'eau, 20 g d'alcool polyvinylique, et 30 g d'acide acrylique, 16,2 g d'hydroxyde de sodium et 5 g d'acrylonitrile, ce qui donne une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 450 poises.

En diluant cette dispersion à une teneur en polymère de 0,5% on obtient une solution aqueuse dont la viscosité est de 7 poises.

## EXEMPLE 39 :

On effectue la polymérisation comme dans l'exemple 38 mais avec 2 g d'acétate de vinyle au lieu de 5 g d'acrylonitrile, ce qui donne une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 400 poises.

En diluant cette dispersion à une teneur en polymère de 0,5% on obtient une solution aqueuse dont la viscosité est de 6,8 poises.

## EXEMPLE 40 :

On effectue la polymérisation comme dans l'exemple 26 mais avec 30 g de méthacrylate de diméthylamino-2-hydroxy-propyle au lieu de 36 g de méthacrylate de diméthylaminoéthyle, ce qui donne une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 270 poises.

En diluant cette dispersion à une teneur en polymère de 1% on obtient une solution aqueuse dont la viscosité est de 5,5 poises.

## 10 EXEMPLE 41 :

On effectue la polymérisation comme dans l'exemple 26 mais avec 30 g d'acrylate de diméthylaminoéthyle au lieu de 36 g de méthacrylate de diméthylaminoéthyle, ce qui donne une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 290 poises.

En diluant cette dispersion à une teneur en polymère de 1% on obtient une solution aqueuse dont la viscosité est de 5 poises.

## EXEMPLE 42 :

On effectue la polymérisation comme dans l'exemple 26 mais avec 30 g de sulfate de  $\beta$ -méthacroyloxyéthyl triméthyl ammonium au lieu de 36 g de méthacrylate de diméthylaminoéthyle, ce qui donne une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 260 poises.

En diluant cette dispersion à une teneur en polymère de 1% on obtient une solution aqueuse dont la viscosité est de 4,7 poises.

## EXEMPLE 43 :

On effectue la polymérisation comme dans l'exemple 26 mais avec 30 g de méthacrylate de diméthylaminoéthyle et 5 g d'acrylonitrile au lieu de 36 g de méthacrylate de diméthylaminoéthyle, ce qui donne une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 180 poises.

En diluant cette dispersion à une teneur en polymère de 1% on obtient une solution aqueuse dont la viscosité est de 4 poises.

## EXEMPLE 44 :

On effectue la polymérisation dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 43 mais avec 2 g d'acétate de vinyle au lieu de 5 g d'acrylonitrile, ce qui donne une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 220 poises.

En diluant cette dispersion à une teneur en polymère de 1% on obtient une solution aqueuse dont la viscosité est de 4,5 poises.

## EXEMPLE 45 :

On effectue la polymérisation comme à l'exemple 26 mais avec 30 g de chlorure de  $\beta$ -méthacroyloxytriméthyl ammonium et 5 g de N-vinylpyrrolidone au lieu de 36 g de méthacrylate de diméthylaminoéthyle, ce qui donne une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 230 poises.

En diluant cette dispersion à une teneur en polymère de 1% on obtient une solution aqueuse dont la viscosité est de 3,8 poises.

## EXEMPLE 46 :

On effectue la polymérisation comme dans l'exemple 45 mais avec 5 g de N-vinylpyridine au lieu de 5 g de N-vinylpyrrolidone, ce qui donne une dispersion aqueuse ayant une viscosité de 210 poises.

En diluant cette dispersion à une teneur en polymère de 1% on obtient une solution aqueuse dont la viscosité est de 4 poises.

## REVENDECATIONS

1.-Procédé de préparation d'une dispersion aqueuse d'une composition de matière polymère hydrosoluble ayant une bonne stabilité et une bonne fluidité, procédé selon lequel on polymérise (a) un ou plusieurs monomères à insaturation éthylénique pouvant former un polymère hydrosoluble dans une solution aqueuse de (b) un ou plusieurs polymères hydrosolubles différents du polymère du monomère (a), la solution aqueuse contenant 3 à 150 parties en poids du polymère hydrosoluble (b) pour 100 parties en poids d'eau, la proportion du monomère (a) étant de 10 à 150 parties en poids pour 100 parties d'eau et le rapport pondéral (a):(b) étant compris entre 1:5 et 5:1.

2.-Procédé selon la revendication 1 dans lequel la solution aqueuse contient 5 à 125 parties en poids du polymère hydrosoluble (b) pour 100 parties en poids d'eau.

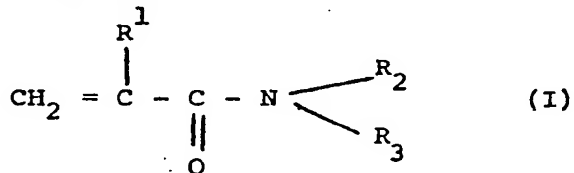
3.- Procédé selon la revendication 2 dans lequel la solution aqueuse contient 10 à 100 parties en poids du polymère (b) pour 100 parties d'eau.

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la proportion du monomère (a) est de 10 à 100 parties en poids pour 100 parties en poids d'eau.

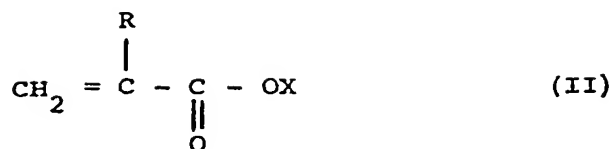
5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le rapport pondéral du monomère (a) au polymère (b) est compris entre 1:2,5 et 2,5:1.

6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le monomère (a) comprend un groupe acryloyle.

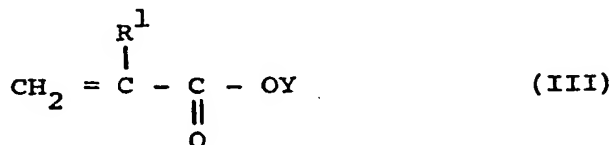
7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le monomère (a) est choisi parmi des composés de formules :



$\text{R}^1$  représentant l'hydrogène ou un méthyle, et  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  représentant chacun, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène, un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_5$  ou un hydroxy-alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_5$ .

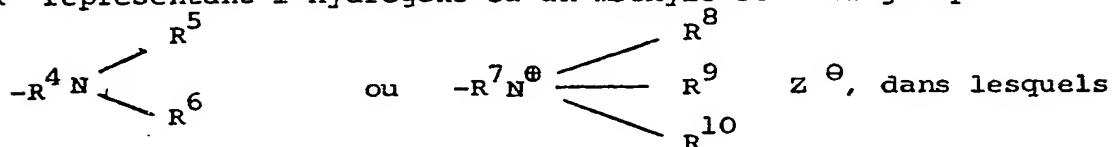


- 5 R représentant l'hydrogène, un méthyle ou un halogène et X l'hydrogène, un métal alcalin ou le groupe  $-\text{NH}_4$ , et



10

$\text{R}^1$  représentant l'hydrogène ou un méthyle et Y un groupe



15

$\text{R}^4$  et  $\text{R}^7$  représentent chacun un alkylène ou un hydroxy-alkylène en  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_5$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^8$  et  $\text{R}^9$  représentent chacun un alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ ,  $\text{R}^{10}$  représente un alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ , un benzyle, ou un groupe  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  et Z un anion halogène,

- 20  $\text{SO}_3\text{OCH}_3$ ,  $1/2 \text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  ou  $\text{CH}_3\text{COO}$ .

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le monomère (a) est choisi parmi l'acrylamide, le mono- et le di-méthacrylamides, le N-hydroxyéthylacrylamide, l'acide acrylique, des acrylates de métaux alcalins, l'acide méthacrylique et des méthacrylates de métaux alcalins, l'acide  $\alpha$ -chloroacrylique, le méthacrylate de diméthylamino-éthyle, l'acrylate de diéthylamino-éthyle, le chlorure de  $\beta$ -méthacroyloxyéthyl triméthyl ammonium et le sulfate de  $\beta$ -méthacroyloxyéthyl triméthyl ammonium.

30 9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le polymère hydrosoluble (b) est choisi parmi des polymères ayant une masse moléculaire de 300 à 10 000 et qui comprennent des motifs d'un ou de plusieurs groupes fonctionnels choisis parmi les groupes éther, hydroxyle, carboxyle, sulfone, ester sulfurique, amino, imino, amino tertiaire, ammonium quaternaire et hydrazino.

35 10.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le composant employé comme polymère (b) comprend un polymère hydrosoluble ayant, dans ses

motifs, un ou plusieurs groupes fonctionnels choisis parmi les groupes éther, hydroxyle et carbonyle.

11.- Procédé selon la revendication 10, dans lequel le composant employé comme polymère (b) comprend au moins 10 % en poids du polymère hydrosoluble à motifs de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes éther, hydroxyle et carboxyle.

12.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polymère hydrosoluble (b) est choisi parmi des polyéthylène glycols et des oxydes de polyéthylènes, l'alcool polyvinylique, des copolymères d'éthylène glycol et de propylène glycol, un polypropylène glycol, une polyéthylène-imine, la polyvinyl pyrrolidone, la polyvinyl pyridine et l'amidon soluble.

13.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la polymérisation est effectuée en présence d'un inducteur radicalaire à une température de 10 à 100°C jusqu'à ce que le taux de conversion du monomère atteigne au moins 90 %.

14.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la polymérisation est effectuée en présence d'un sel minéral hydrosoluble dans une proportion dans laquelle ce sel est entièrement soluble dans l'eau, ou bien on ajoute ce sel dans la proportion indiquée à la dispersion résultant de la polymérisation.

15.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel, après la polymérisation, on ajoute à la dispersion formée un solvant organique soluble dans l'eau mais ne dissolvant pas la composition polymère formée, dans une proportion dans laquelle ce solvant se dissout entièrement dans l'eau.

16.- Les dispersions aqueuses de compositions de matières polymères obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.